



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 08 570 A 1**

②1 Aktenzeichen: 197 08 570.9
②2 Anmeldetag: 3. 3. 97
④3 Offenlegungstag: 10. 9. 98

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 29 C 44/20
C 08 J 9/00
C 08 L 75/04
C 08 G 18/40
C 08 G 18/65
F 16 L 59/00
F 25 D 23/08
// (C08G 18/40,
101:00)C08G 18/48,
18/42,18/52,18/60,
18/56,18/44,F24F
5/00,F24H 9/02

DE 197 08 570 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Rotermund, Udo, Dr., 01990 Ortrand, DE; Merten,
Anne-Kathrin, 01979 Lauchhammer, DE; Hempel,
Renate, 01945 Ruhland, DE; Biedermann, Anja,
01968 Senftenberg, DE; Dinsch, Stefan, 01993
Schipkau, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte durch Umsetzung von (a) Polyisocyanaten, (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 g/Mol und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit einem Molekulargewicht kleiner 500 g/Mol in Gegenwart von Treibmitteln (d) und Katalysatoren (e) sowie gegebenenfalls (f) Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Treibmittel enthaltend Kohlenwasserstoffe mit C₃- oder C₄-Ring, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, einsetzt.

DE 197 08 570 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte durch Umsetzung von (a) Polyisocyanaten, (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 g/mol und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit einem Molekulargewicht kleiner 500 g/mol in Gegenwart von Treibmitteln (d) und Katalysatoren (e) sowie gegebenenfalls (f) Hilfs- und Zusatzstoffen sowie auf die mit diesem Verfahren hergestellten Schaumstoffe. Desweiteren bezieht sich die Erfindung auf treibmittelhaltige gegenüber Isocyanaten reaktive Komponenten und die Verwendung von Mischungen enthaltend Kohlenwasserstoffe mit C_3 - oder C_4 -Ringen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, als Treibmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte.

Die Herstellung von Schaumstoffen, beispielsweise Weich-, Halbhart- oder Hartschaumstoffen auf Isocyanatbasis durch Umsetzung von (a) Polyisocyanaten, (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 g/mol und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit einem Molekulargewicht kleiner 500 g/mol in Gegenwart von Treibmitteln (d) und Katalysatoren (e) sowie gegebenenfalls (f) Hilfs- und Zusatzstoffen ist allgemein bekannt und beispielsweise im "Kunststoff-Handbuch", Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München sowie 1. Auflage, 1966, herausgegeben von R. Vieweg und A. Höchtilen, Carl-Hanser-Verlag, München beschrieben.

Wichtigste chemische Ausgangsstoffe sind multifunktionelle Isocyanate. Als chemische Strukturen, die aus diesen Isocyanaten entstehen, können Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyisocyanurate sowie weitere Isocyanataddukte wie beispielsweise Allophanate, Biurete, Carbidiimide und deren Isocyanataddukte, Oxazolidone, Polyimide, Polyamide vorliegen, wobei die Art der Strukturen von den Reaktionspartnern der Isocyanate, der Katalyse sowie den Reaktionsbedingungen abhängt. Allgemein faßt man die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte unter dem Begriff Polyurethane zusammen, da die Polyurethane von den Polyisocyanataddukten die wichtigste und häufigste Stoffgruppe bei Schaumstoffen auf Isocyanatbasis sind.

Als Treibmittel werden bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen im wesentlichen zwei Arten von Treibmitteln eingesetzt:

Niedrigsiedende, inerte Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen, vorzugsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan u. a., und chemische Verbindungen, die durch eine chemische Reaktion oder thermische Zersetzung Treibgase bilden. Beispielhaft genannt seien die Umsetzung von Wasser mit Isocyanaten unter Bildung von Aminen und Kohlendioxid, die synchron zur Polyurethanbildung abläuft, und die Spaltung von thermisch labilen Verbindungen wie z. B. Azoisobuttersäurenitril, das neben Stickstoff als Spaltprodukt toxisches Tetraethylbernsteinsäuredinitril ergibt, oder Azodicarbonamid, dessen Verwendung als Bestandteil einer Treibmittelkombination in der EP-A-0 092 740 (CA 1 208 912) beschrieben wird. Während die zuletzt genannte Methode, bei der thermisch labile Verbindungen, wie z. B. Azoverbindungen, Hydrazide, Semicarbazide, N-Nitrosoverbindungen, Benzoxazine u. a. (Kunststoffe 66 (1976), 10, Seiten 698 bis 701), üblicherweise in ein vorgefertigtes Polymer eingearbeitet werden, technisch von untergeordneter Bedeutung blieb, finden die physikalisch wirkenden, niedrigsiedenden Flüssigkeiten, weltweit in großem Maßstabe als Treibmittel zur Herstellung von Polyurethan- oder Polyisocyanurat-Schaumstoffen Verwendung.

Nach Angaben der EP-A-351 614 können als Treibmittel für die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen fluorierte Kohlenwasserstoffe, perfluorierte Kohlenwasserstoffe, Schwefelhexafluorid oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen verwendet werden. Da diese fluorierten oder perfluorierten Treibmittel in den Aufbaukomponenten zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte schwer- oder unlöslich sind, werden sie in mindestens einem organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanat, mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen oder einer Mischung aus mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und einem niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel emulgiert. Nach dieser Methode können zellige Kunststoffe mit gleichmäßiger und feiner Zellstruktur hergestellt werden. Nachteilig hier ist vor allem der hohe Preis für diese Treibmittel. Um zellhaltige Kunststoffe mit besonders vorteilhafter Zellstruktur zu erhalten, ist man auf eine eng begrenzte Auswahl von Mischungen aus Perfluoropentan und Perfluorhexan angewiesen.

Weiterhin können als Treibmittel Alkane wie Butan, Pentan u. a. verwendet werden. In der DE-A-3 933 335 wird der Einsatz von Cyclopentan vorgeschlagen.

In EP-A-0 405 439 wird die Kombination von Perfluoralkanen mit Cycloalkanen erwähnt, wobei jedoch der Cycloalkangehalt kleiner 0 sein soll als der Anteil der Perfluoralkanverbindung. Die geringe Treibwirkung dieser Treibmittelmischung bedingt einen hohen Wassergehalt der Polyolkomponente, der über 3% liegt. So hergestellte Polyurethan-Schaumstoffe besitzen eine geringere Wärmedämmung und schlechtere mechanische Eigenschaften, insbesondere höhere Sprödigkeit und schlechtere Haftung, als mit herkömmlichen Treibmitteln hergestellte Schaumstoffe.

Cyclopentan, auch in Mischungen mit z. B. hoch- und/oder perfluorierten organischen Verbindungen oder (cyclo-)aliphatischen Verbindungen wird desweiteren in DE-A-4 200 558 als Treibmittel zur Herstellung von Polyurethanhartschäumen beschrieben.

Nachteilig wirkten sich bei Hartschäumen, die mit den beschriebenen Treibmitteln hergestellt wurden, die im Vergleich zu beispielsweise Trichlorfluormethan-geschäumten Hartschäumen verschlechterte Dimensionsstabilität unter fast aufgrund von ausdiffundierendem Treibmittel sowie die erhöhte Wärmeleitfähigkeit aus.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, insbesondere Polyurethanhartschäumen zu entwickeln, bei dem Treibmittel eingesetzt werden, die zu Schaumstoffen mit einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit und einer verbesserten Dimensionsstabilität, d. h. z. B. einem geringeren Schrumpf durch ausdiffundierendes Treibmittel führen.

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß man Treibmittel enthaltend Kohlenwasserstoffe mit C_3 - oder C_4 -Rin-

gen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C, bevorzugt 10°C bis 70°C, besonders bevorzugt 20°C bis 50°C, insbesondere 25°C bis 46°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, einsetzt.

Gegenstand der Erfindung sind desweiteren Treibmittel-haltige gegenüber Isocyanaten reaktive Komponenten enthaltend 5 bis 25 Gew.-% Kohlenwasserstoffe mit C₃- oder C₄-Ringen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C, bevorzugt 10°C bis 70°C, besonders bevorzugt 20°C bis 50°C, insbesondere 25°C bis 46°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, sowie gegebenenfalls mit diesen homogen mischbare Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen -40°C und +100°C bei einem Druck von 1013 mbar, 0,5 bis 3 Gew.-% Wasser und 82 bis 94,5 Gew.-% der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen.

Als Treibmittel (d) werden vorzugsweise alicyclische Verbindungen mit C₃- oder C₄-Ringen und insgesamt 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, eingesetzt, besonders bevorzugt: Bicyclo[1.1.1]pentan, Spiropentan, Trans-1,2-dimethylcyclopropan, Cis-1,2-dimethylcyclopropan, 1-Methylbicyclo[1.1.0]butan, Ethylcyclopropan, Methylcyclobutan und/oder Bicyclo[2.1.0]pentan.

Die erfindungsgemäßen Treibmittel werden bei der Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe eingesetzte Komponente (b), d. h. die höhermolekulare Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt.

Zur Erweiterung des Verarbeitungsbereichs in bezug auf die Reaktionsparameter und Verschäumungsvorrichtungen und eine Erhöhung der Verarbeitungssicherheit, verbunden mit einer Reduzierung der Bildung von technisch unbrauchbarem Schaumstoffausschuß, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäßen Treibmittel (d) in Verbindung mit Wasser als zusätzlichem Treibmittel zu verwenden. In Abhängigkeit von der gewünschten Schaumstoffdicke und eingesetzter Menge an Treibmittel-Mischung liegen die Wassergehalte, bezogen auf die Komponente (b), zweckmäßigerweise über 0,1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Treibmittel desweiteren in Mischungen mit mit diesen völlig oder teilweise homogen mischbaren Verbindungen, die einen Siedepunkt zwischen -40°C und +100°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, verwendet werden. Beispielsweise können als völlig oder teilweise homogen mischbare Verbindungen cyclische, lineare und/oder verzweigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Cycloalkane, bevorzugt Cyclopentan und/oder hoch- und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe in Mischungen mit den erfindungsgemäßen Treibmitteln verwendet werden, beispielsweise kommen als fluorierte oder perfluorierte Verbindungen in Betracht:

Z.B. können als fluorierte oder perfluorierte, lineare oder cyclische Ether mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Perfluordiethyl-, Perfluordipropyl- und Perfluorethylpropylether, Oligomere des Perfluorethylenoxids, des Perfluorpropylenoxids oder gemischte Perfluorethylen-perfluorpropylenoxide sowie cyclische Perfluorether wie z. B. Perfluortetrahydrofuran oder Perfluoralkyltetrahydrofurane, und hochfluorierte oder perfluorierte tertiäre Alkylamine mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z. B. Perfluortriethyl-, Perfluortripropyl- oder Perfluortributylamin, sowie bei Raumtemperatur gasförmige aliphatische oder cycloaliphatische Perfluoralkane, wie z. B. Perfluorpropan, Perfluorbutan oder Perfluorcyclobutan, die unter Druck, z. B. bei einem Druck bis zu ungefähr 25 bar, verflüssigt, gemischt und emulgiert werden.

Als (per-)fluorierte und hochfluorierte Kohlenwasserstoffe dieser Art seien beispielhaft genannt: Perfluoropentan, Perfluorhexan, Perfluorheptan, Perfluoroctan, Perfluorcyclopentan, Perfluorcyclohexan sowie Hexafluorpropan und Heptafluorpropan. Verwendung finden dabei vorzugsweise Perfluoropentan und insbesondere Perfluorhexan sowie Mischungen davon. Als fluorierte organische Verbindungen können zweckmäßigerweise solche eingesetzt werdend die überwiegend, beispielsweise zu mindestens 85% fluoriert sind, jedoch mindestens ein, vorzugsweise lediglich ein Wasserstoffatom gebunden haben.

Diese gegebenenfalls in den Ausgangskomponenten für die Polyurethan-Hartschaumstoff-Herstellung schwer- oder unlöslichen, (per)fluorierten, organischen Verbindungen, die zweckmäßigerweise einen Siedepunkt von maximal 150°C, vorzugsweise von -40 bis 100°C, besonders bevorzugt 0°C bis 90°C, insbesondere 10°C bis 60°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, können einzeln oder in Form von Mischung miteinander Verwendung finden.

Als Kohlenwasserstoffe, die mit den erfindungsgemäßen Treibmitteln völlig homogen mischbar sind, können beispielsweise Cycloalkane mit mehr als 4 Kohlenstoffen im Ring wie z. B. Cyclohexan und bevorzugt Cyclopentan eingesetzt werden. Desweiteren kommen beispielsweise die linearen und/oder verzweigten Alkane mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Butan, Pentan, Hexan, Heptan oder Octan, in Betracht. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei die linearen und/oder verzweigten Alkane mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen erwiesen, insbesondere n-Pentan, iso-Pentan, isomere Pentan-Gemische oder iso-Hexan.

Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe, insbesondere Polyurethan-Hartschaumstoffe erfolgt durch Umsetzung in an sich bekannter Weise von

- a) organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten mit
- b) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und einem üblichen Molekulargewicht von 500 bis 8000 g/mol und gegebenenfalls
- c) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit einem Molekulargewicht kleiner 500 g/mol in Gegenwart von
- d) den erfindungsgemäßen Treibmitteln sowie von
- e) Katalysatoren und gegebenenfalls
- f) üblichen weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

Zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren finden, mit Ausnahme der Treibmittel (d), die an sich bekannten Aufbaukomponenten Verwendung, zu denen im einzelnen folgendes auszuführen ist.

- a) Als organische Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen

und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecan-diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Disocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, oder modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triöle und/oder -tetriöle. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Besonders bewährt haben sich als organische Polyisocyanate und kommen daher vorzugsweise zur Anwendung: Mischungen aus Toluylendiisocyanaten und Roh-MDI oder Mischungen aus modifizierten Urethangruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 33,6 bis 15 Gew.-%, insbesondere solche auf Basis von Toluylendiisocyanaten, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemischen oder Roh-MDI und insbesondere Roh-MDI mit einem Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengehalt von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 55 Gew.-%.

a) Als höhermolekulare Verbindungen b) mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 8000, vorzugsweise von 1200 bis 6000 verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyesterpolyole und/oder Polyether-polyole. Der Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 150 bis 850 und vorzugsweise 200 bis 600.

Geeignete Polyester-polyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35; 35 bis 50; 20 bis 32 Gew.-%-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diöle sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diöle, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyester-polyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen, Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u. a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner

als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyester-polyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Die erhaltenen Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

Insbesondere als Polyole verwendet werden jedoch Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde, als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styrol-oxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propyldiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butyldiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethyldiamin, Phenyldiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.

Die Polyether-polyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000, vorzugsweise 1200 bis 6000 und insbesondere 1800 bis 4000 und geeignete Polyoxytetramethylen-glykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

Als Polyether-polyole eignen sich ferner polymodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfpot-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z. B. im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70, in zweckmäßigerweise den vorgenannten Polyetherpolyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669 (US 3 304 273, 3 383 351, 3 523 093), 11 52 536 (GB 10 40 452) und 11 52 537 (GB 987 618) hergestellt werden, sowie Polyether-polyokdispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, enthalten: z. B. Polyharnstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z. B. beschrieben werden in der EP-B-011 752 (US 4 304 708), US-A-4 374 209 und DE-A-32 31 497.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfpot-polyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie den hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polycarbonaten und/oder Polyetherpolyaminen gemischt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxy-diphenyl-dimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Geeignete Polyether-polyamine können aus den obengenannten Polyetherpolyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielfähig genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxalkylenpolyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US 3 267 050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE 12 15 373).

Als Polyolverbindungen besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden Mischungen, die zweckmäßigerweise enthalten:

bi) 0 bis 95 Gew.-Teile, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teile eines mit Sucrose gestarteten Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 450 auf der Grundlage von 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid,

bii) 0 bis 95 Gew.-Teile, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teile eines mit Sorbit gestarteten Polyether-polyols mit ei-

ner Hydroxylzahl von 400 bis 600, vorzugsweise von 450 bis 550 auf der Grundlage von 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid.

biii) 0 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-Teile eines mit Ethylendiamin gestarteten Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 700 bis 850, vorzugsweise von 750 bis 800 auf der Grundlage von 1,2-Propylenoxid

biv) 0 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile eines Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 400 bis 600, vorzugsweise von 450 bis 550 auf Basis von 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, hergestellt unter Verwendung einer Mischung aus Sacrose und Triethanolamin im Gewichtsverhältnis von 1 : 2 bis 2 : 1 als Startermoleküle und

bv) 0 bis 40 Gew.-Teile, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-Teile eines mit TDA gestarteten Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl von 300 bis 500, vorzugsweise von 350 bis 450 auf Basis von 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsteile der Komponente bi-v) nicht mehr als 100 beträgt.

Die Polyurethan-Hartschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen.

Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 500, vorzugsweise von 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindung (b) zum Einsatz.

Die erfindungsgemäßen Treibmittelmischungen aus den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Treibmitteln sowie gegebenenfalls mit diesen homogen mischbaren Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen 40°C und +150°C, bevorzugt 40°C bis 100°C, besonders bevorzugt 10°C bis 60°C, bei einem Druck von 1013 mbar, beispielsweise aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff und/oder hoch- und/oder perfluorierten Verbindungen werden zur Verarbeitung in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in den Aufbaukomponenten (a), (b) oder in Mischungen aus (b) und (c) oder in (a) und (b) gelöst oder emulgiert. Zur Erzielung derartiger treibmittelhaltiger Emulsionen eignen sich die aus der Polyurethanchemie bekannten Emulgatoren. Als Emulgatoren insbesondere eingesetzt werden oligomere Acrylate, die als Seitengruppen Polyalkylen- und Fluoralkanreste gebunden enthalten und einen Fluorgehalt von ungefähr 5 bis 30 Gew.-% aufweisen. Oligomere Acrylate dieser Art sind aus der Kunststoffchemie hinreichend bekannt (vgl. unter anderem EP-A-351 614).

Die als Emulgator z. B. geeigneten oligomeren Acrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,2 bis 3,5 Gew.-Teilen und insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponenten (a), (b) oder der Mischung aus (b) und (c) eingesetzt.

Zur Emulgierung der Treibmittelmischung (d) eignen sich, wie bereits ausgeführt wurde, die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a) und die höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b). Geeignet sind ferner Mischungen aus (b) und niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (c).

Bei Verwendung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) als andere Emulsionsphase finden vorzugsweise aromatische Polyisocyanate, ausgewählt aus der Gruppe 2,4-, 2,6-Toluylen-diisocyanat oder Mischungen der genannten Isomeren, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Isomeren und Mischungen aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten Anwendung. Sofern die organischen Polyisocyanate bei Raumtemperatur kristallin sind, werden sie durch Mischen mit flüssigen Polyisocyanaten und/oder durch geeignete partielle Modifizierung, wie z. B. Carbodiimidisierung und/oder Urethanisierung, verflüssigt.

Als andere Emulsionsphase finden jedoch vorzugsweise die höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) Verwendung. Insbesondere geeignet sind Polyester-polyole oder deren Gemische mit einer Funktionalität von 2 bis 3 und einem Molekulargewicht von 480 bis 3000 und Polyether-polyole oder deren Gemische mit einer Funktionalität von 2 bis 6 und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, wobei diese zweckmäßigerweise ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen-, Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole und Polyoxytetramethylen-glykole oder Mischungen davon.

Als treibmittelhaltige Lösungen oder Emulsionen insbesondere bewährt haben sich solche, die enthalten 5 bis 25 Gew.-% einer vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Treibmittelmischung, enthaltend Kohlenwasserstoffe mit C₃- oder C₄-Ringen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen sowie gegebenenfalls mit diesen homogen mischbaren Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen 40°C und 150°C, bevorzugt 40°C bis 100°C, besonders bevorzugt 0°C bis 90°C, insbesondere 10°C bis 60°C bei einem Druck von 1013 mbar.

0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Wasser und 82 bis 94,5 Gew.-% mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) oder Mischungen aus (b) und Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (c) sowie gegebenenfalls dem Emulgator.

Zur Herstellung der treibmittelhaltigen Lösungen oder Emulsionen werden die Aufbaukomponenten (a) oder (b) bzw. Mischungen aus (b) und (c) und die Treibmittelmischung (d) zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Emulgators, vor-

zugsweise eines oligomeren Acrylats, bei Temperaturen von 0 bis 70°C, vorzugsweise von 20 bis 40°C, intensiv vermischt. Als geeignete Mischaggregate hierfür seien beispielhaft genannt: statische Mischer, wie z. B. SMX der Firma Sulzer (Schweiz) oder dynamische Mischer, wie z. B. Propellerrührer oder Ultra-Turrax® der Firma Hanke und Kunkel (BRD).

e) Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere Hydroxylgruppen, enthaltenden Verbindungen der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn- (IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyl-diethylen-triamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis- (dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethyl-imidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetraethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatic wirkende Substanzen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten, oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z. B. Ölsäures Diethylamin, stearinsäures Diethanolamin, ricinolsäures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Pentalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner die oben beschriebenen oligomeren Acrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b), angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glas u. a. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melanin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflanzpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (e), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Miesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 erreichen kann.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris-(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethyldi-phosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flamm-schutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blägraphit oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flamm-schutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blägraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile, der genannten Flammschutzmittel für jeweils 100 Gew.-Teile der Komponente (b) zu verwenden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispiels-

weise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 und 1983 zu entnehmen.

Zur Herstellung der Polyurethan-Hartschaumstoffe werden die organischen Polyisocyanate (a), höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel (c) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls die Polyurethan-Hartschaumstoffe zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 angewandt.

Die Polyurethan-Hartschaumstoffe werden vorteilhafterweise nach dem one shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen hergestellt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponenten-Verfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b), (d), (e) und gegebenenfalls (c) und (f) in der Komponente (A) zu vereinigen und als Komponente (B) die organischen Polyisocyanate, modifizierten Polyisocyanate (a) oder Mischungen aus den genannten Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmittel (d) zu verwenden.

Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 35°C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht. Die Vermischung kann, wie bereits dargelegt wurde, mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 45 bis 50°C.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe oder Hartformschaumstoffe weisen in der Regel eine Dichte von 0,02 bis 0,75 g/cm³, vorzugsweise von 0,025 bis 0,24 g/cm³ und insbesondere von 0,03 bis 0,1 g/cm³ auf. Besonders eignen sie sich als Isolationsmaterial im Bau- und Kühlmöbelsektor, z. B. zur Wärmedämmung in Kühl- und/oder Heizgeräten, Sandwichelementen oder Rohrleitungen.

Die verbesserte Dimensionsstabilität der erfindungsgemäßen Schaumstoffe bei niedriger Wärmeleitfähigkeit soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiel 1 (Vergleich)

Mischung aus

Komponente A

60,3 Teile Polyol, hergestellt aus 25,2 Teilen Sorbit und

74,8 Teilen Propylenoxid mit KOH als Katalysator und

0,5 Teile Wasser als Costarter. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl oder OHZ) beträgt 495 mg KOH/g, die Viskosität bei 25°C 17900 mPas.

24,1 Teile Polyol, hergestellt aus 22,7% Gemisch aus 2,3- und 3,4-Toluyldiamin, 28% Ethylenoxid und 72% Propylenoxid mit KOH als Katalysator. Die OHZ beträgt 406 mg KOH/g, die Viskosität bei 25°C 8500 mPas.

2,3 Teile Wasser

1,5 Teile Stabilisator B 8423 der Fa. Goldschmidt

0,8 Teile Dimethylecyclohexylamin

11,0 Teile Cyclopentan

und

Komponente B

144 Teile B-Komponente, eine Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylen-Polyisocyanaten (M 20 A der BASF Schwarzheide GmbH) mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Masse %.

Die Komponente A wurde durch Vermischen der genannten Substanzen zu einer homogenen Mischung hergestellt. 46,0 g des Polyisocyanates (B-Komponente) wurden mit 32,0 g der A-Komponente mit einem Laborrührwerk, das mit einem Rührorgan der Fa. Vollrath ausgestattet war, in einem Polystyrol-Becher (Durchmesser 115 mm) mit 1750 Umdrehungen pro Minute vermischt.

Nach dem Aufschäumen wurden an Probekörpern mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 20 mm die Wärmeleitfähigkeit gemessen.

An weiteren Probekörpern 5 cm × 5 cm × 5 cm wurde durch Ausmessen und Auswiegen die Kernrohldichte bestimmt.

An den vorgenannten Würfeln wurde dann der Widerstand gegen Schrumpf wie folgt beurteilt:

Die Probekörper wurden bei Raumtemperatur 14 Tage gelagert und anschließend mit einer einachsigen Druckspannung von 0,05 N/mm² über 50 000 Minuten belastet. Die Verformung ist ein Maß für die mechanische Stabilität z. B. gegen Unterdruck, der durch Herausdiffusion von CO₂ aus dem Schaum erzeugt wird. Das Schrumpfverhalten ist verbessert, wenn bei gleicher Dichte die Verformung geringer oder bei niedrigerer Dichte die Verformung nicht stärker ist.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 1, anstelle der 11,0 Teile Cyclopentan 11,0 Teile Spiropentan.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 1, anstelle der 11,0 Teile Cyclopentan 11,0 Teile Ethylcyclopropan.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 1, anstelle der 11,0 Teile Cyclopentan 11,0 Teile Trans-1,2-Dimethyl-Cyclopropan.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 1, anstelle der 11,0 Teile Cyclopentan 11,0 Teile Cis-1,2-Dimethyl-Cyclopropan.

Beispiel 6 (Vergleich)

Mischung aus

Komponente A

63,2 Teile Polyol, hergestellt aus 25,2 Teilen Sorbit und 74,8 Teilen Propylenoxid mit KOH als Katalysator und 0,5 Teile Wasser als Costarter. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl oder OHZ) beträgt 495 mg KOH/g, die Viskosität bei 25°C 17900 mPas.

25 Teile Polyol, hergestellt aus 22,7% Gemisch aus 2,3- und 3,4-Toluyldiamin, 28% Ethylenoxid und 72% Propylenoxid mit KOH als Katalysator. Die OHZ beträgt 406 mg KOH/g, die Viskosität bei 25°C 8500 mPas.

3,5 Teile Wasser

1,5 Teile Stabilisator B 8423 der Fa. Goldschmidt

0,8 Teile Dimethylecyclohexylamin

6,0 Teile Cyclopentan

und

160 Teile B-Komponente, eine Mischung aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylen-Polyisocyanaten (M 20 A der BASF Schwarzheide GmbH) mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Masse %.

Die Komponente A wurde durch Vermischen der genannten Substanzen zu einer homogenen Mischung hergestellt.

48,0 g des Polyisocyanates (B-Komponente) wurden mit 30,0 g der A-Komponente mit einem Laborrührwerk, das mit einem Rührorgan der Fa. Vollrath ausgestattet war, in einem PS-Becher (Durchmesser 115 mm) mit 1750 Umdrehungen pro Minute vermischt.

Nach dem Aufschäumen wurden Probekörpern mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Dicke von 20 mm die Wärmeleitfähigkeit gemessen.

An weiteren Probekörpern 5 cm × 5 cm × 5 cm wurde durch Ausmessen und Auswiegen die Kernrohddichte bestimmt.

An den vorgenannten Würfeln wurde dann der Widerstand gegen Schrumpf wie folgt beurteilt: Die Probekörper wurden bei Raumtemperatur 14 Tage gelagert und anschließend mit einer einachsigen Druckspannung von 0,05 N/mm² über 50 000 Minuten belastet. Die Verformung ist ein Maß für die mechanische Stabilität z. B. gegen Unterdruck, der durch Herausdiffusion von CO₂ aus dem Schaum erzeugt wird.

Das Schrumpfverhalten ist verbessert, wenn bei gleicher Dichte die Verformung geringer oder bei niedrigerer Dichte die Verformung nicht stärker ist.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 6, anstelle der 6,0 Teile Cyclopentan 6,0 Teile Spiropentan.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 6, anstelle der 6,0 Teile Cyclopentan 6,0 Teile Ethylcyclopropan.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 6, anstelle der 6,0 Teile Cyclopentan 6,0 Teile Trans-1,2-Dimethyl-Cyclopropan.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 6, anstelle der 6,0 Teile Cyclopentan 6,0 Teile Cyclopentan 6,0 Teile Cis-1,2-Dimethyl-Cyclopropan.

Tabelle 1

| Beispiel | Dichte in kg/m ³ | Wärmeleitfähigkeit in mW/mK, sofort | Verformung bei 0,05 N/mm ² nach 50 000 min in % |
|----------|-----------------------------|-------------------------------------|--|
| 1v | 24,8 | 20,8 | 2,2 |
| 2e | 25,0 | 20,3 | 1,9 |
| 3e | 20,8 | 20,8 | 1,8 |
| 4e | 24,0 | 20,9 | 1,9 |
| 5e | 24,2 | 20,9 | 1,7 |
| 6v | 29,8 | 24,0 | 2,5 |
| 7e | 29,5 | 23,5 | 1,2 |
| 8e | 29,9 | 23,8 | 1,1 |
| 9e | 29,6 | 24,0 | 1,4 |
| 10e | 29,5 | 24,1 | 1,3 |

e: erfindungsgemäßes Beispiel

v: Vergleichsbeispiel

Im Vergleich zu den bekannten, mit Cyclopentan geschäumten Proben zeigen die erfindungsgemäßen Schäume bei ebenfalls geringer Wärmeleitfähigkeit eine deutlich verringerte Verformung, z. B. durch ausdiffundierendes Treibmittel.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte durch Umsetzung von (a) Polyisocyanaten, (b) gegenüber Isoocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 8000 g/mol und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit einem Molekulargewicht kleiner 500 g/mol in Gegenwart von Treibmitteln (d) und Katalysatoren (e) sowie gegebenenfalls (f) Hilfs- und Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Treibmittel enthaltend Kohlenwasserstoffe mit C₃- oder C₄-Ringen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man alicyclische Verbindungen mit C₃- oder C₄-Ringen und insgesamt 4 bis 7 Kohlenstoffatomen einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Treibmittel enthaltend Bicyclo[1.1.1]pentan, Spiropentan, Trans-1,2-dimethylcyclopropan, Cis-1,2-dimethylcyclopropan, 1-Methylbicyclo[1.1.0]butan, Ethylcyclopropan, Methylcyclobutan und/oder Bicyclo[2.1.0]pentan einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Treibmittel enthaltend Mischungen aus Kohlenwasserstoffen mit C₃- oder C₄-Ringen und mit diesen völlig oder teilweise homogen mischbare Verbindungen, die einen Siedepunkt zwischen -40°C und 100°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen enthaltend Cyclopentan und/oder hoch- und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Treibmittel in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (b), einsetzt.
7. Treibmittel-haltige gegenüber Isoocyanaten reaktive Komponenten für die Herstellung von Schaumstoffen gemäß Anspruch 1 enthaltend 5 bis 25 Gew.-% Kohlenwasserstoffe mit C₃- oder C₄-Ringen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen sowie gegebenenfalls mit diesen homogen mischbare Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen -40°C und +100°C bei einem Druck von 1013 mbar, 0,5 bis 3 Gew.-% Wasser und 82 bis 94,5 Gew.-% der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c).
8. Schaumstoffe enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Verwendung von Schaumstoffen gemäß Anspruch 8 als Material zur Wärmedämmung in Kühl- und/oder Heizgeräten, Sandwichelementen oder Rohrleitungen.
10. Verwendung von Mischungen enthaltend Kohlenwasserstoffe mit C₃- oder C₄-Ringen, die einen Siedepunkt zwischen 0°C und 75°C bei einem Druck von 1013 mbar aufweisen, für die Herstellung von Schaumstoffen enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte.